Über die Einwirkung von Oxalester und Ameisensäureester auf *α*- und *β*-Tetralon.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen.

Vorgelegt von

Wilhelm Wachtendorf
aus Oldenburg.

Universitätsverlag von Robert Noske, Borna-Leipzig
1925.

Die vorliegende Arbeit wurde im Technologisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit vom Januar 1923 bis Juli 1924 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Kötz ausgeführt.

Angenommen als Dissertation von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1924. Referent: Herr Prof. Dr. Kötz.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0231

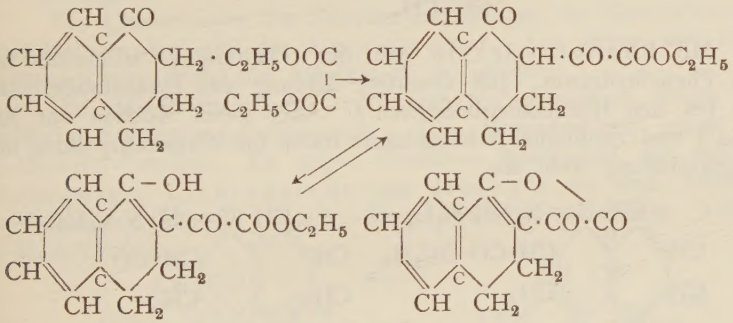
Theoretischer Teil.

Kötz und seine Mitarbeiter untersuchten die monocyklischen hydroaromatischen Ketone auf die Reaktionsfähigkeit ihrer durch die Ketongruppe induzierten Methylengruppen gegenüber den Estern der Oxal- und Ameisensäure und benutzten die aus der Umsetzung mit den Estern entstehenden Verbindungen zum Aufbau und zum Abbau in der hydroaromatischen Reihe.

Im Anschluß an diese Untersuchungen sollte in der vorliegenden Arbeit die Umsetzung der genannten Ester mit den beiden bicyklischen Ketonen α-Tetralon und β-Tetralon (1- und 2-Keto-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphtalin) vorgenommen werden.

1. Einwirkung von Oxalester auf α-Tetralon.

Beim α-Tetralon war festzustellen, ob bei Einwirkung von 1 Mol. Oxalester auf 1 Mol. Keton die Umsetzung zum Ketonoxalester oder (bezw. und) darüber hinaus zum Lakton erfolgt.



Die Versuche führten ausschließlich zum 1-Tetralon-2-Oxalester.

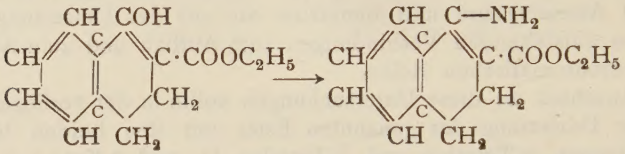
Die monocyklischen Hexanon- und Heptanon-Oxalester geben beim Erhitzen unter Kohlenoxydabspaltung β-Ketocarbonester. Der bicyklische 1-Tetralon-2-Oxalester ging gleichfalls in einen β-Ketoncarbonester, den 1-Tetralon-2-Carbonester über.

Somit war die Möglichkeit gegeben, zu einer Reihe von Derivaten des α-Tetralons zu gelangen, denn die β-Ketoncarbonester sind sehr reaktionsfähig. Sie enthalten die Ketongruppe und ein zwischen dieser

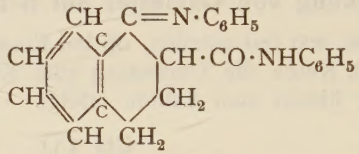
und der Carboxäthylgruppe stehendes reaktiviertes Methinwasserstoffatom. Auch die Oxäthylgruppe erweist sich in einigen Fällen als beweglich.

Basen verbinden sich mit Ketoncarbonester in verschiedener Weise, je nachdem sie die Keton- oder (bezw. und) die Oxäthylgruppe beanspruchen.

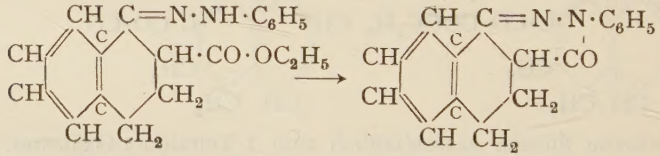
Ammoniak wirkte nicht auf den Tetraloncarbonester ein. Nach den Versuchen von Hesse[1]) mit dem 1-Methyl-3-hexanon-4-carbonester schien die Bildung eines dem Tetrahydromethylanthranilsäureesters entsprechenden 1-Amino-3,4-dihydronaphtalin-2-carbonesters wahrscheinlich.



Anilin griff die Keto- und die Oxäthylgruppe des Carbonesters an und gab das Dianilid.



Mit Phenylhydrasin gab der 1-Tetralon-2-Carbonester nur das Phenylhydrazon. Ich erwartete Bildung des Pyrazolonderivates wie bei den Hexanoncarbonestern[2]). Auch beim Kochen mit Eisessig[3]) und verdünnter Schwefelsäure traten die Wasserabspaltung und Ringschließung nicht ein.

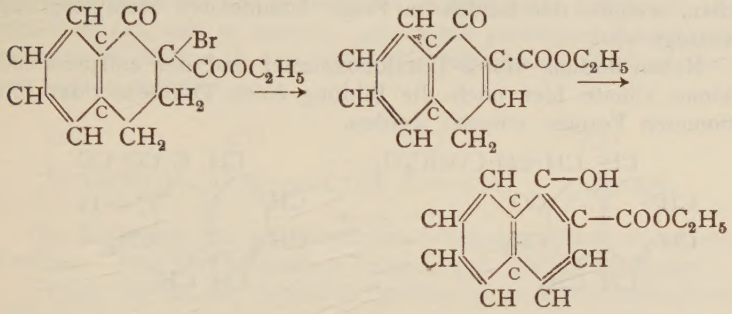


Die Reaktionsfähigkeit des Methinwasserstoffs des Carbonesters wurde benutzt, um einen Beitrag für den Übergang der hydroaromatischen in die aromatischen Verbindungen zu liefern.

---

[1]) Diss. Göttg. 1905 S. 46 (A. 342, 322 [1905]).
[2]) A. 342 (1905). 322.
[3]) A. 317 (1901). 44.

Die Einführung von Halogen führte zu den Halogencarbonestern, die wegen ihres Abbaus zu der 1-oxy-2-Naphtalincarbonsäure bezw. dem 1-Naphtol interessierten. Neben dem Chlor- wurde der Bromcarbonester dargestellt, weil in den Bromcarbonestern die Abspaltung des Halogenwasserstoffs besonders glatt verläuft. Es entstand der 1-Keto-2-Carbonester des 1,4-Dihydronaphtalins, der aber sofort in den isomeren 1-oxy-Naphtalin-2-carbonester übergeht.

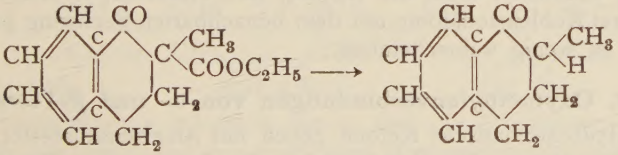


Der Oxynaphtalincarbonester läßt sich leicht zur Säure verseifen, und aus dieser entsteht schon durch Kochen mit Wasser unter Kohlendioxyd Abspaltung α-Naphtol.

Die Reaktionsfähigkeit des Methinwasserstoffs im 1-Tetralon-2-Carbonester fand eine zweite Anwendung beim Alkylieren des 1-Tetralons.

Die Umsetzungen der Natriumverbindungen der Ketocarbonester mit Halogenalkyl gibt die Alkylcarbonester. Aus diesen sind durch Ketonspaltung leicht die Alkylketone zu erhalten.

Die Methylierung des 1-Tetralon-2-Carbonesters führte zum 2-Methyl-1-Tetralon-2-Carbonester. Die Ketonspaltung ergab das 2-Methyl-1-Tetralon. Es zeigte denselben Siedepunkt wie das von Schroeter, Lichtenstadt und Irineu[2]) aus dem γ-Phenyl-α-Methylbutyrylchlorid durch Ringschließung erhaltenen 1-Keto-2-Methyltetralin.



Die Bildung eines Semicarbazons blieb aus. Michels[2]) beobachtete, daß Hexanone, bei denen zwei Alkylgruppen in Ortho-

[1]) B. 51 (1918). 1600.
[2]) A. 350 (1906). 208.

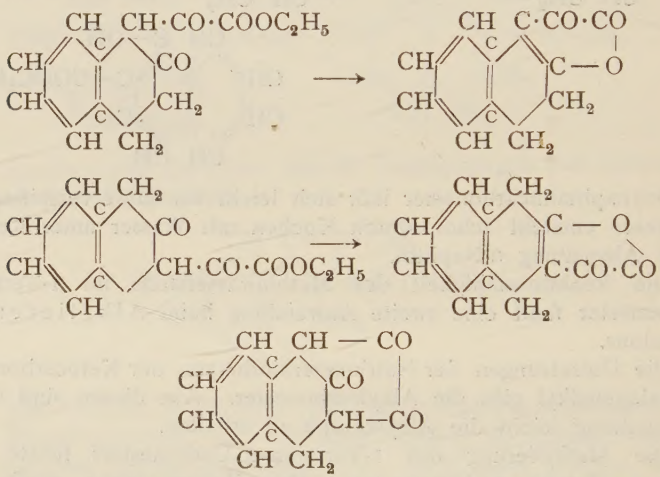
stellung zur Ketogruppe stehen, keine Semicarbazone geben. Eine ähnliche sterische Hinderung dürfte hier vorliegen.

Die Säurespaltung des 1-Tetralon-2-Carbonesters wurde von Herrn Dr. Hückel und seinen Mitarbeitern untersucht.

2. Einwirkung von Oxalester auf β-Tetralon.

Bei der Umsetzung von Oxalester mit β-Tetralon war zu untersuchen, welche der beiden in Frage kommenden Methylengruppen bevorzugt wird.

Neben Bildung von β-Tetralonoxalester und der entsprechenden Laktone konnte hier noch die Bildung eines Triketons oder seiner tautomeren Formen erwartet werden.



Die Versuche ergaben, daß der Oxalester mit beiden Oxäthylgruppen in Reaktion getreten war.

Die Konstitution dieses Umsetzungsproduktes konnte nicht festgestellt werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß ihm die Laktonformel zukommt; denn die Bildung des Triketons, in dem ein Fünfring drei Kohlenstoffatome mit dem benachbarten Sechsring gemeinsam hätte, ist wenig wahrscheinlich.

3. Oxymethylenverbindungen von α- und β-Tetralon.

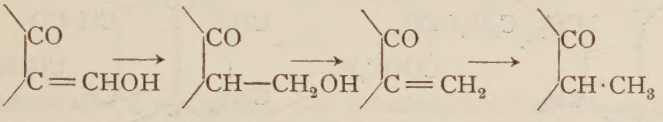
Hydroaromatische Ketone geben mit Ameisensäureester die Oxymethylenketone. Die Kondensation des Esters mit α-Tetralon ergab das 2-Oxymethylen-1-Tetralon und mit β-Tetralon das 1- oder 3-Oxymethylen-2-Tetralon.

Die Einwirkung von Semicarbazidlösung auf die beiden Oxymethylenketone führte sofort zu den inneren Anhydriden der Semi-

carbazone; es trat ein zweites Molekül Wasser aus unter Ringschließung [1]).

Durch die Reduktion der Oxymethylenketone ist neben der Ketonspaltung der Methylketocarbonester ein zweiter Weg zu den Methylketonen gegeben.

Die katalytische Reduktion mit Palladium verläuft nach Schaeffer [2]) über mehrere Zwischenstufen: Die doppelte Kohlenstoffbindung nimmt unter dem Einfluß der β-ständigen Ketogruppe besonders leicht Wasserstoff auf, und es entsteht primär ein gesättigter Ketonalkohol. Dieser spaltet Wasser ab und bildet ein Methenketon, das zum Methylketon weiter reduziert wird.



Die Reduktion des 2-Oxymethylen-1-Tetralons führte zu 2-Methyl-1-Tetralon. Das Oxymethylen-2-Tetralon gab Methyl-2-Tetralon.

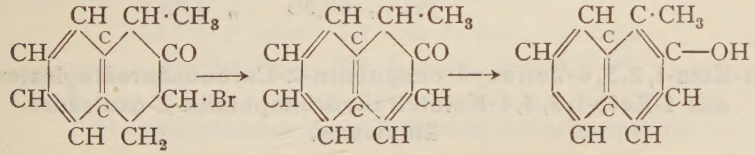
Gelang es für das Methyl-2-Tetralon einen Konstitutionsbeweis zu führen, so war damit auch die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Oxymethylen-2-Tetralonen gegeben und zugleich Aufklärung geschaffen über den Bau des Laktons vom 2-Tetralonoxalester; denn nach den bisherigen Erfahrungen kann angenommen werden, daß der Oxalester und der Ameisensäureester die gleiche Methylengruppe angreifen.

Für den Beweis wurde folgender Weg gewählt: Das Methylketon sollte monobromiert und aus ihm dann Bromwasserstoff abgespalten werden. Die so entstehende Dihydronaphtalinverbindung müßte sich sofort zu dem in Frage kommenden Methylnaphtol umlagern, entweder in das

1-Methyl-2-Oxynaphtalin. F. 112. oder in das

3-Methyl-2-Oxynaphtalin.

Formelbilder für eine der Möglichkeiten:



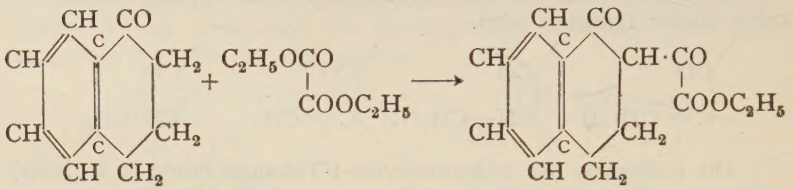
Die Beweisführung scheiterte daran, daß die Bromierung nicht auf dem für die Gewinnung monocyklischer Monobromketone üblichen Wege [3]) durchgeführt werden konnte.

---

[1]) Steindorff, Diss. Göttingen 1903, S. 36 (A. 329 [1903]. 119).
[2]) Schaeffer, Diss. Göttingen 1913, S. 12 (B. 45 [1912]. 1952).
[3]) A. 358 (1908). 195; A. 379 (1911). 15; A. 400 (1913). 51.

Experimenteller Teil.

1-Keto-1,2,3,4-Tetrahydronaphtalin-2-oxalsäureäthylester.



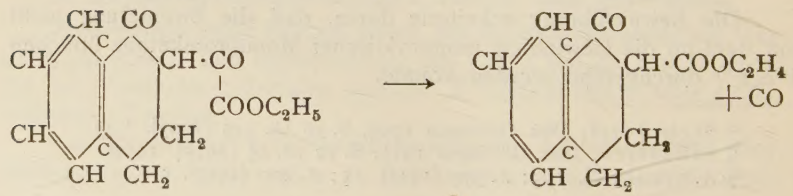
Eine auf etwa — 10° abgekühlte Lösung von 12,5 Natrium in 250 ccm absolutem Alkohol wurde langsam zu einer ebenfalls auf etwa — 10° abgekühlten Mischung von 73 g α-Tetralon und 72 g Oxalsäurediäthylester gegeben. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank war das Reaktionsprodukt zu einer dunkelgrünen Masse erstarrt. Als ich es in kleinen Portionen in ein Gemisch von 40 g Schwefelsäure und 800 g Eis gab, schieden sich sofort hellgelbe Flocken aus. Diese wurden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und in einer Porzellanschale durch wiederholtes Schmelzen und Erstarren vom Wasser befreit. Die trockene Masse (120 g) zeigte schon sehr schöne kristalline Struktur. Aus verdünntem Eisessig kristallisiert der Oxalester in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 48°. Er gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid tiefrote Färbung.

0,1426 g Subst.: 0,3564 g CO_2, 0,0745 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_4$ ber. C 68,27 H 5,73

gef. „ 68,20 „ 5,84.

1-Keto-1,2,3,4-Tetrahydronaphtalin-2-Carbonsäureäthylester aus 1-Keto-1,2,3,4-Ketotetrahydronaphtalin-2-oxalsäureäthylester.



100 g roher 1-Tetralon-2-Oxalester wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen schräggestellten Claisenkolben gebracht und im Luftbad erhitzt. Als das Thermometer im Dampfraum 60° zeigte, begann die Kohlenoxydabspaltung; das Vakuum fiel von 11 auf 150 mm. Nach einer Stunde war die Reaktion zu Ende, das Manometer stieg wieder auf 11 mm. Die Destillation ergab 55 g Carbonester vom Kp_{11} 176°. Diese Fraktion erstarrte schnell in langen dicken Nadeln vom F. 33°. Der Ester gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid Blaufärbung.

0,1521 g Subst.: 0,3993 g CO_2, 0,0872 g H_2O.
$C_{13}H_{14}E_3$ ber. C 71,53 H 6,47
gef. „ 71,62 „ 6,42.

Versuch zur Darstellung des 1-Amino-3,4-Dihydronaphtalin-2-Carbonesters.

Der 1-Tetralon-2-Carbonester wurde einmal mit konzentriertem wässrigen und dann mit methylalkoholischem Ammoniak versetzt und beide Versuche eine Woche bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Der 1-Tetralon-2-Carbonester wurde einmal mit konzentriertem wässrigen und dann mit methylalkoholischem Ammoniak im Autoklaven 3—4 Stunden auf 140—150° erhitzt.

In allen 4 Versuchen wurde unveränderter Ester wiedergewonnen.

Dianilid des 1-Tetralon-2-Carbonesters.

Äquimolare Mengen von Carbonester und Anilin wurden auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, ohne daß eine Reaktion eintrat. Beim Kochen im Sandbade zeigten sich bald Wassertröpfchen, die das Eintreten der Umsetzung verrieten. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse auf einem Tonteller abgepreßt. Aus Alkohol kristallisiert das Dianilid in feinen Nadeln vom F. 143°.

0,1116 g Subst.: 8,1 ccm N (54°, 755 mm).
$C_{23}H_{20}ON_2$ ber. N 8,23 gef. N 8,28.

Phenylhydrazon des 1-Tetralon-2-Carbonesters.

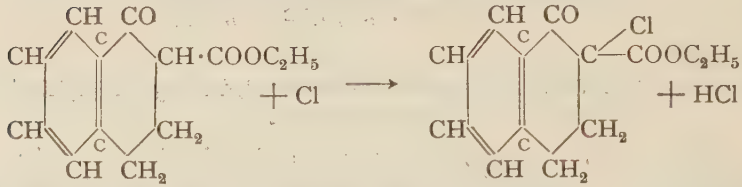
Äquimolare Mengen von Carbonester und Phenylhydrazin wurden auf dem Wasserbade ohne Verdünnungsmittel erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt kristallin. Aus Alkohol kristallisieren lange Prismen vom F. 127°.

0,1432 g Subst.: 11,3 ccm N (21°, 757 mm).
$C_{19}H_{20}N_2O_2$ ber. N 9,08 gef. N 9,12.

Versuche zur Überführung des Phenylhydrazons in das Pyrazolonderivat des Carbonesters.

Das Phenylhydrazon wurde in Eisessig 1—2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dieckmann[1]) hat so die Ringschließung beim Phenylhydrazon des 1-Methyl-2-Cyklohexanon-1-Carbonesters erreicht. Ich erhielt aber hier den unveränderten Ausgangsstoff wieder zurück, ebenfalls nach dem Erwärmen mit 10 und 20 prozentiger Schwefelsäure.

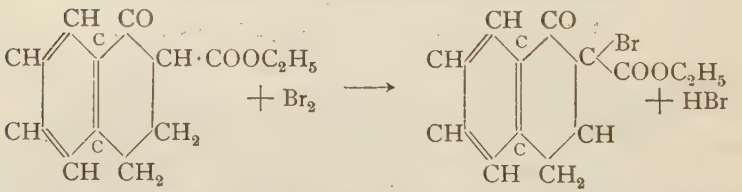
2-Chlor-1-Tetralon-2-Carbonsäureäthylester aus 1-Tetralon-2-Carbonsäureäthylester.



5 g 1-Tetralon-2-Carbonester wurden in einen Claisenkolben gebracht und geschmolzen. Dann leitete ich langsam aus einer Bombe getrocknetes Chlor ein, bis die dicke farblose Flüssigkeit stark gelb geworden war. Dabei wurde gekühlt, anfangs nur vorsichtig, damit der Kolbeninhalt nicht erstarrte. Den noch gelösten Chlorwasserstoff vertrieb ich durch einen trockenen Kohlendioxydstrom. Die Vakuumdestillation ergab 5,4 g eines schwachgelben, dicken Oeles vom Kp_{14} 198—200°. Eisenchlorid färbte das Destillat nicht mehr blau.

0,1336 g Subst.: 0,0766 g AgCl.
$C_{13}H_{13}O_3Cl$ ber. Cl 14,03 gef. Cl 14,19.

2-Brom-1-Tetralon-2-Carbonsäureäthylester aus 1-Tetralon-2-Carbonsäureäthylester.



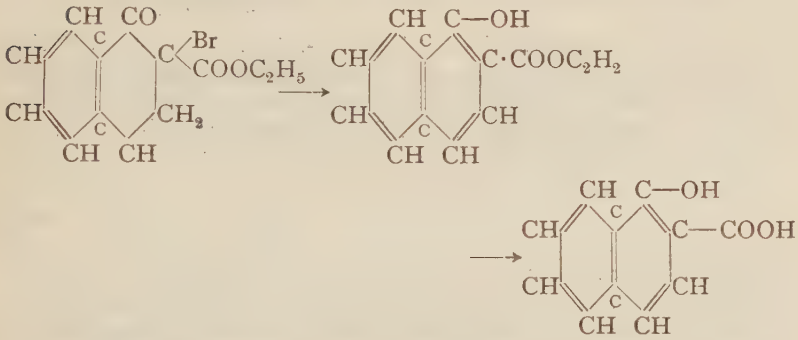
13 g 1-Tetralon-2-Carbonester wurden in einem Claisenkolben langsam tropfenweise unter häufigem Schütteln mit 9 g getrocknetem Brom versetzt. Bei Kühlung oder Verdünnung mit einem Lösungs-

[1]) A. 317 (1901). 44.

mittel wie Chloroform verlief die Reaktion nur sehr unvollständig, wie die Vorversuche ergaben. Den noch gelösten Bromwasserstoff vertrieb ich durch einen trockenen Kohlendioxydstrom. Unter 14 mm Druck gingen zwischen 200° und 204° 10 g eines dicken, schwachgelben Öles über, welches schnell in der Vorlage erstarrte. Die öligen Kristalle zeigten noch Blaufärbung mit Eisenchlorid. Durch Umkristallisieren gewann ich sie rein als feine Nadeln vom F. 84°.

0,1334 g Subst.: 0,0874 g AgBr.
$C_{13}H_{13}O_3Br$ ber. Br 26,91 gef. Br 27,25.

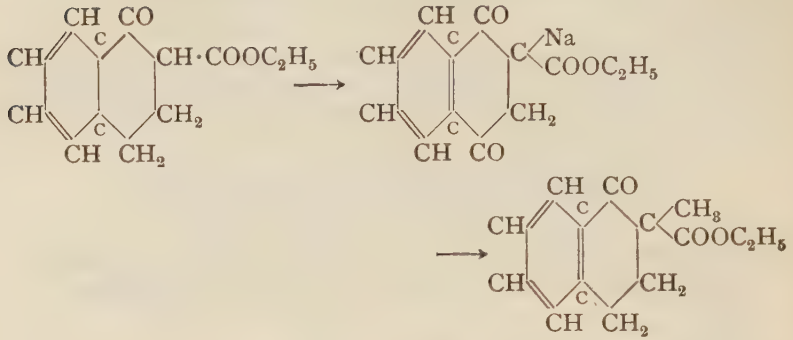
1-Oxy-Naphtalin-2-Carbonsäureäthylester und 1-Oxy-Naphtalin-2-Carbonsäure aus 2-Brom-1-Tetralon-2-Carbonester.



5 g 2-Brom-1-Tetralon-2-Carbonester wurden mit 2,5 g Hexahydrodimethylanilin in 50 ccm absolutem Äther versetzt und die ätherische Lösung 1 Stunde gekocht. Das Hexahydrodimethylanilin bewährte sich am besten von den angewandten tertiären Basen. Nach dem Erkalten filtrierte ich das bromwasserstoffsaure Salz ab. Ein erneuter Zusatz der Base brachte keine weitere Salzbildung. Den Äther und die überschüssige Base destillierte ich im Vakuum ab. Der Rückstand wurde in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 50 ccm 15prozentiger Natronlauge versetzt und durch einstündiges Erwärmen auf 30—40° verseift. Bei zu langer und zu hoher Erhitzung spaltet sich die 1-Oxy-Naphtalin-2-Carbonsäure in 1-Naphtol und Kohlendioxyd. Die alkalische Flüssigkeit wurde ausgeäthert und dann angesäuert. Die Säure fiel in weißen Flocken aus. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert zeigt sie den F. 186° der 1-Oxy-Naphtalin-2-Carbonsäure.

0,1542 g Subst.: 0,3862 g CO_2, 0,059e g H_2O.
$C_{11}H_8O_3$ ber. C 70,17 H 4,41
gef. „ 70,14 „ 4,28.

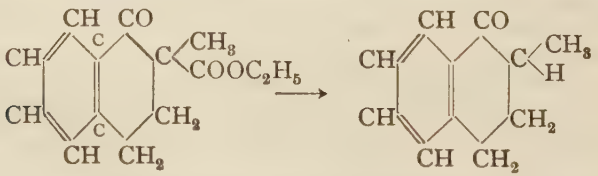
2-Methyl-1-Tetralon-2-Carbonester.



Zu 16 g stark gekühltem 1-Tetralon-2-Carbonester wurde eine ebenfalls stark gekühlte Lösung von 1,9 g Natrium in 50 ccm Alkohol gegeben. Es fiel sofort die in Alkohol fast unlösliche Natriumverbindung des Esters aus. Den Alkohol destillierte ich im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck ab und fügte dem fast trockenen Natriumcarbonester 13 g Methyljodid hinzu. Bis zum Eintritt der neutralen Reaktion war 6stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nötig. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert; der Äther wurde getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand gab mit Natriumäthylat keinen Niederschlag und mit Eisenchlorid nur graue Färbung, es war also kein unangegriffener Carbonester mehr vorhanden. Der 2-Methyl-1-Tetralon-2-Carbonester (14 g) ging bei 182—186° und 15 mm Druck über.

0,1022 g Subst.: 0,2707 g CO_2, 0,0642 g H_2O
$C_{14}H_{16}O_3$ ber. C 72,38 H 6,95
gef. „ 72,26 „ 7,03.

2-Methyl-1-Tetralon aus 2-Methyl-1-Tetralon-2-Carbonester.



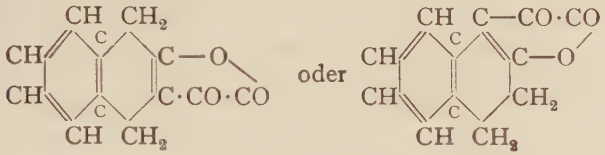
10 g 2-Methyl-1-Tetralon-2-Carbonester wurden mit 15 g Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung 6 Stunden auf dem Sandbade gekocht. Dann destillierte ich im Vakuum den größten Teil des

Alkohols ab und unterwarf den Rückstand der Wasserdampfdestillation. Das Destillat wurde ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert. Das entstandene Methylketon hat den Kp_{13} 128—130°. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

0,1281 g Subst.: 0,3876 g CO_2, 0,6853 g H_2O.
$C_{11}H_{12}O$ ber. C 82,46 H 7,56
gef. „ 82,54 „ 7,46.

Einwirkung von Oxalsäurediäthylester auf β-Tetralon.

Lakton des 2-Oxy-1,4-Dihydronaphtalin-3-Oxalesters oder Lakton des 2-Oxy-3,4-Dihydronaphtalin-3-Oxalesters.

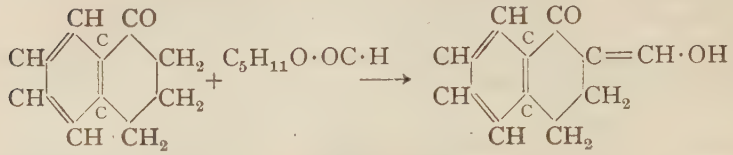


Eine stark gekühlte Lösung von 2,8 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol wurde langsam zu einer Mischung von 16 g β-Tetralon und 15 g Oxalsäurediäthylester gegeben. Nach einigen Stunden war das Reaktionsprodukt zu einer blauen Masse erstarrt. Ich gab es in ein Gemisch von 10 g Schwefelsäure und 200 g Eis. Sofort schieden sich gelbe Flocken ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und abgepreßt wurden. Das Produkt wurde dann in Äther gelöst und der Äther getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein öliger Kristallbrei zurück. Eine Probe in Alkohol gelöst gab mit Eisenchlorid keine Rotfärbung. Durch Umkristallisieren aus Alkohol sind feine hellgelbe Kristalle zu gewinnen, die unter Zersetzung bei 190° schmelzen. Sie lösen sich in Laugen und werden durch Säure wieder gefällt.

1 g nahm bei der katalytischen Reduktion mit Palladiumschwarz in methylalkoholischer Lösung 130 ccm Wasserstoff auf; berechnet war für die Absättigung einer Doppelbindung 115 ccm.

I. 0,1186 g Subst.: 0,3140 g CO_2, 0,0478 g H_2O.
II. 0,0986 g Subst.: 0,2606 g CO_2, 0,0342 g H_2O.
$C_{12}H_8O_3$ ber. C 71,95 H 4,02
gef. I. „ 71,98 „ 4,28
II. „ 72,10 „ 3,88.

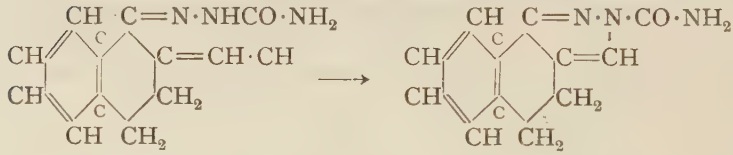
1-Keto-2-Oxymethylen-1,2,3,4-Tetrahydronaphtalin.



56 g α-Tetralon wurden mit einer Lösung von 46 g Ameisensäureisoamylester in 200 ccm absolutem Äther gemischt. In den mit Rückflußkühler versehenen Kolben gab ich dann allmählich 8,8 g Natrium. Der Äther geriet ins Sieden, und es schieden sich reichlich braune Flocken aus. Nach 6 Stunden war das Natrium verbraucht und das Reaktionsprodukt erstarrt. Ich löste jetzt den Brei in Wasser, trennte den Äther ab und schüttelte die wässrige Lösung mit Äther aus. Dann wurde solange verdünnte Essigsäure hinzugegeben, als noch eine Trübung entstand. Das ausgefallene Öl nahm ich mit Äther auf, entsäuerte und trocknete die ätherische Lösung. Die Vakuumdestillation ergab 12 g eines hellen Öles vom Kp_{12} 154—156°. Es war dabei starke Verharzung aufgetreten.

0,1024 g Subst.: 0,2850 g CO_2, 0,0521 g H_2O.
$C_{11}H_{12}O$ ber. C 75,84 H 5,79
gef. „ 75,93 „ 5,69.

Inneres Anhydrid des 1-Semicarbazon-2-Oxymethylen-1,2,3,4-Tetralin.



Mit Semicarbazidlösung gab das 1-Tetralon-2-Oxymethylen Kristalle, die aus Alkohol gereinigt, bei 198° unter Zersetzung schmelzen. Wie die Analyse zeigte, sind 2 Moleküle Wasser ausgetreten unter Bildung eines inneren Anhydrides.

0,1123 g Subst.: 19,7 ccm N (21°, 748 mm).
$C_{12}H_{11}ON_3$ ber. N 19,72 gef. N 20,04.

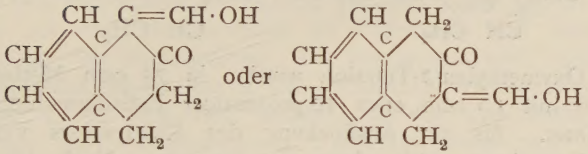
Reduktion des 2-Oxymethylen-1-Tetralons zum 2-Methyl-1-Tetralon.

6 g 2-Oxymethylen-1-Tetralon wurden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und in einer Ente mit 5 ccm etwa 10 prozentiger Palladium-

chlorürlösung unterschichtet. Bei kräftigem Schütteln wurde rasch der größte Teil der berechneten 1600 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach Ausflocken des Palladiums verlief die Reduktion viel langsamer, so daß sie erst nach 6 Stunden beendet war. Es wurden 4 g 2-Methyl-1-Tetralon vom Kp_{13} 126—130° gewonnen.

0,1094 g Subst.: 0,3300 g CO_2, 0,0751 g H_2O.
$C_{11}H_{12}O$ ber. C 82,46 H 7,56
gef. „ 82,29 „ 7,68.

1- oder 2-Oxymethylen-2-Tetralon.



Bei der Darstellung der Oxymethylenverbindung des β-Tetralons verfuhr ich wie bei der Gewinnung des 2-Oxymethylen-1-Tetralons.

47 g β-Tetralon wurden mit 38 g Ameisensäureisoamylester in 200 ccm absolutem Äther mit 7,5 g Natrium zusammengebracht. Nach 3 Stunden war das Natrium verbraucht. Auffällig war hier die starke Verharzung in der alkalischen Lösung, es trat tiefrote Färbung auf. Bei der Vakuumdestilation gewann ich 10 g eines schwachgelben Öles vom Kp_{19} 156—160°. Im Kolben blieben sehr viel Verharzungsprodukte zurück.

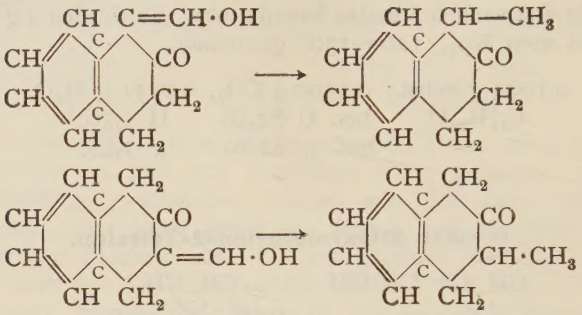
0,1350 g Subst.: 0,3766 g CO_2, 0,0681 g H_2O.
$C_{11}H_{10}O_2$ ber. C 75,84 H 5,79
gef. „ 76,10 „ 5,65.

Inneres Anhydrid des 2-Semicarbazon-1- oder 3-Oxymethylen-1,2,3,4-Tetralin.

Bei Einwirkung von Semicarbazidlösung auf Oxymethylen-2-Tetralon wurde wie oben die Bildung des inneren Anhydrides des Semicarbazons beobachtet. Beim Umkristallisieren aus Alkohol fällt ein feines Kristallpulver aus, das unter Zersetzung bei 180° schmilzt.

0,1098 g Subst.: 19,3 ccm N_2 (21°, 749 mm).
$C_{12}H_{11}ON_3$ ber. N 19,72 gef. N 20,12.

Reduktion des 1- oder 3-Oxymethylen-2-Tetralons zum 1- oder 3-Methyl-2-Tetralon.



9 g Oxymethylen-2-Tetralon wurden in 75 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 ccm etwa 10 prozentiger Palladiumchlorürlösung unterschichtet. Bis zur Ausflockung des Katalysators verlief die Wasserstoffaufnahme rasch, dann nur langsam. Nach 10 Stunden waren die berechneten 2350 ccm absorbiert. Das Reduktionsprodukt hat den Kp_{14} 124—126°. Die geringe Ausbeute von 4 g ist auf starke Verharzung beim Destillieren zurückzuführen.

0,1256 g Subst.: 0,3773 g CO_2, 0,0875 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O$	ber. C 82,46	H 7,56
	gef. „ 82,34	„ 7,79.

Lebenslauf.

Ich wurde am 12. September 1901 als Sohn des Betriebsleiters Wilhelm Wachtendorf in Oldenburg geboren. Von Ostern 1911 an besuchte ich die Oberrealschule zu Oldenburg und bestand dort Ostern 1920 die Reifeprüfung. Im Sommersemester 1920 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule München und setzte es im folgenden Semester an der Universität München fort. Nach dort bestandenem 1. Verbandsexamen ging ich Ostern 1922 an die Universität Göttingen. Ich beschäftigte mich hier mit organischen Präparaten und mit der Elementaranalyse und legte Dezember 1922 das 2. Verbandsexamen ab. Von Januar 1923 bis Juli 1924 arbeitete ich im Technologisch-Chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Kötz an meiner Promotionsarbeit. Am 30. Juli 1924 beschloß ich das Studium mit dem Doktorexamen.